

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-171892

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16		M		
C 2 5 D 11/04	1 0 1 H			
	3 1 1			
11/06	B			
	C			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

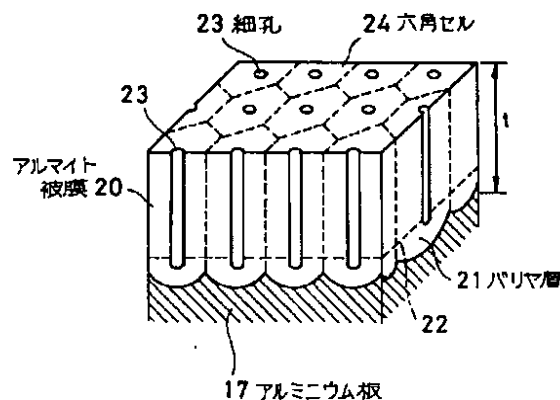
(21) 出願番号	特願平6-312814	(71) 出願人	000006105 株式会社明電舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月16日	(72) 発明者	小山田 建四郎 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会 社明電舎内
		(72) 発明者	小賀 正樹 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会 社明電舎内
		(72) 発明者	鈴木 博 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会 社明電舎内
		(74) 代理人	弁理士 志賀 富士弥 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛-臭素電池用セパレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 セパレータの孔径制御の精度を高め、孔の行程を短縮して電池効率を高めることができる亜鉛-臭素電池用セパレータとその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 亜鉛-臭素電池用セパレータとして、アルミニウムを陽極酸化処理することによって形成されるアルマイト皮膜を用いる。セパレータの製法は、反応槽内15に電解液として稀酸、硫酸又は硫酸にスルホサリチル酸を加えた液を用いて、陽極側に板厚が0.3 mm以下のアルミニウム板17を浸漬するとともに陰極側に鉛電極を対向して浸漬して、電解液の温度、電源電圧、電流密度を適宜な値に維持して陽極酸化を行い、アルミニウム板17の表面にアルマイト皮膜20を形成した亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 中間電極にセパレータを重ねて単セルを形成し、この単セルを複数個積層して電池本体を構成するとともに、該電池本体の両端部に一對の集電電極と締付端板を配置して一体的に積層固定するようにした亜鉛-臭素電池において、

前記セパレータとして、アルミニウムを陽極酸化処理することによって形成されるアルマイト皮膜を用いたことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータ。

【請求項2】 反応槽内に電解液として濃度が3~4%の稀酸を入れ、陽極側に板厚が0.3mm以下のアルミニウム板を浸漬するとともに陰極側に鉛電極を対向して浸漬し、電源のプラス側をアルミニウムに接続するとともに電源のマイナス側を鉛電極に接続して、電解液の温度を20℃~30℃、電源電圧を25V(DC)又は80V(AC)、電流密度を100(A/m², DC)又は50(A/m², AC)として陽極酸化を行い、アルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成したことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項3】 上記アルミニウム板上に形成されたアルマイト皮膜を逆電離法によってバリヤ層直上から分離することにより、多数の細孔が貫通した六角セルを有する多孔質アルマイト皮膜を得て、このアルマイト皮膜を大気中で850℃以上で略1時間加熱処理したことを特徴とする請求項2記載の亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項4】 電解液として硫酸アルミニウムを含有する硫酸を用いるとともに、この硫酸の濃度を5~25%、硫酸アルミニウムを1~50(kg/m³)、温度を15℃~25℃、電源電圧を15~20V(DC)、電流密度を80~300(A/m²)として陽極酸化を行い、アルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成したことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項5】 電解液として硫酸にスルホサリチル酸を加えた液を用いるとともに、電解液の温度を22℃~25℃、電源電圧を25~70V(DC)、電流密度を200~3200(A/m²)として陽極酸化を行い、ア *

充電時……正極: $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$, 負極: $\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

放電時……正極: $2\text{Br}^- \leftarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$, 負極: $\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \leftarrow \text{Zn}$

で表される。

【0006】この亜鉛-臭素電池は、主に電極をパイボラ型とし、複数個の単電池(単セル)を電氣的に直列に積層した電池本体と、電解液貯蔵槽と、これらの間に電解液を循環させるポンプおよび配管系とで構成されている。

【0007】図6の概要図に基づいて亜鉛-臭素電池の作動原理を説明する。図中の1は正極側貯蔵槽であって該正極側貯蔵槽1内に正極電解液2と臭素錯化合物3とが貯蔵されている。4は負極側貯蔵槽であって該負極側

*アルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成したことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項6】 アルミニウム板の陽極酸化すべき面に多数個の丸孔が開孔されたマスクを固着して、電解液中で陽極酸化することによってマスクに覆われていないアルミニウム板の表面部分にアルマイト皮膜を形成し、更にアルミニウム板の上記アルマイト皮膜の形成した面とは逆方向から全面にアルマイト皮膜を形成して該アルマイト皮膜を前記アルマイト皮膜と連結し、マスクで覆われた部分に残存する未反応のアルミニウム板を酸を用いて溶解除去して、得られた部材の2枚を用いて各平坦面を背中合わせに連結し、両面に電極板を固着して得たことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電解液循環型積層二次電池、特に亜鉛-臭素電池の構成部材であるセパレータとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】亜鉛-臭素電池は正極活物質に臭素、負極活物質に亜鉛を用いた2次電池であり、この電池は例えば電力の昼と夜のアンバランスを解決させるために、電力需要が少ない夜間に電力を貯蔵して、昼間に放出させるため等に使用される。

【0003】充電時に正極電極側で発生した臭素は、電解液に添加した臭素錯化剤と反応し、オイル状の沈殿物となって貯蔵タンクへ戻され、放電時はポンプで単電池内へ送り込まれ還元される。電解液の成分は ZnBr_2 水溶液と、抵抗を下げるための NH_4Cl 等の塩と、負極亜鉛側のデンドライトを防止し、均一な電着を促進させるためのPb, Sn, 4級アンモニウム塩類と、臭素錯化剤とである。正極電極と負極電極の間にはセパレータを介挿してあり、正極電極で発生した臭素が負極電極へ拡散して亜鉛と反応することによる自己放電を防止している。

【0004】この亜鉛-臭素電池の化学反応は、

【0005】

【化1】

※貯蔵槽4内に負極電解液5が貯蔵されている。そして正極電解液2は正極側ポンプ6の駆動に伴って、四方弁7を介して図中の矢印に示した如く電池本体の正極マニホール8から正極室内を流通し、正極側貯蔵槽1に還流する一方、負極電解液5は負極側ポンプ9の駆動に伴って、電池本体の負極マニホール10からセパレータ11に隔てられた負極室内を流通して負極側貯蔵槽4に還流する。12は中間電極、13は集電電極である。

【0008】集電電極13の電極材料は、ポリエチレンをバインダーとして導電性を付与するためのカーボンプ

ラック及びグラファイトを適宜の比率で熔融混合してからシート化したカーボンプラスチック電極材料を用いる。正極には臭素の反応過電圧を減少させるためにカーボンプクロス又はカーボンファイバーを樹脂バインダーでシート化したものをラミネートさせてある。

【0009】上記セパレータ11は、通常比較的固いポリエチレン樹脂にシリカ及びジオクチルフタレート(DOP)を熔融混合した後、DOPを溶媒で抽出して多孔化してから押出成形手段で得られるた微多孔質膜が用いられている。この微多孔質膜の平均孔径は約 $0.1\mu\text{m}$ (1000Å)程度となっている。

【0010】上記亜鉛-臭素電池は、充電時に正極側で発生した臭素が電解液に含まれる臭素錯化剤(4級アンモニウム塩)と反応してオイル状の臭素コンプレックスとして正極側タンクの底に貯留され、コンプレックス化されない臭素は、 Br_3^- イオンとなって電解液に溶解し、亜鉛はカーボンプラスチック電極に電析する。

【0011】このように構成された亜鉛-臭素電池は、50KW級電池における電池効率として約80%、総合エネルギー効率として約70%が確認されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このような電力貯蔵用亜鉛-臭素電池の効率は、インバータ効率も含めた総合効率を高めることが要求されるが、効率を阻害する要因の一つにセパレータの孔径制御の問題がある。前記したようにセパレータは多孔質膜であり、 Zn^{2+} イオンと Br^- イオンは透過しても臭素及び臭素錯化合物は透過しないことが必要である。特に孔径が大きすぎると臭素分子(Br_2)とか臭素錯化合物(QBr_3)も多量に透過してしまい、電池の効率が低下してしまうことになる。

【0013】しかし該セパレータの孔径は成形条件によって変化してしまうことが多く、通常のポリエチレン樹脂にシリカをDOPとともに熔融混合した後押出成形する方法では微細な孔径制御は難しく、且つ一定の孔径で直線状に貫通した孔形状が得られないという問題が残存しており、上記したような選択透過性の良好なセパレータを得ることが困難な現状にある。

【0014】通常、ポリエチレン樹脂を用いたセパレータの孔径は平均 $0.1\mu\text{m}$ (1000Å)であるが、実際には200~500Å程度が適当であるものと推察される。又、孔はボイド間を縫うように複雑な経路でセパレータ板の表裏間を貫通しているため、孔の実際の行程は板厚よりもかなり長くなっているのが通例である。更にセパレータ板の厚みは約1mmもあるため、電池内にある電解液の膨潤が発生しやすい傾向にある。

【0015】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、前記セパレータの孔径制御の精度を高めるとともに、孔を直線状に形成することによって実際の行程を短縮して電池効率を高めることができる亜鉛-臭素電池用セパレータとその製造方法を提供することを目的とする

ものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、中間電極にセパレータを重ねて単セルを形成し、この単セルを複数個積層して電池本体を構成するとともに、該電池本体の両端部に一对の集電電極と締付端板を配置して一体的に積層固定するようにした亜鉛-臭素電池において、前記セパレータとして、アルミニウムを陽極酸化処理して形成されたアルマイト皮膜を用いたことを特徴としている。

【0017】請求項2として、反応槽内に電解液として濃度が3~4%の稀酸を入れ、陽極側に板厚が0.3mm以下のアルミニウム板を浸漬するとともに陰極側に鉛電極を対向して浸漬し、電源のプラス側をアルミニウムに接続するとともに電源のマイナス側を鉛電極に接続して、電解液の温度、電源電圧、電流密度を適宜な値に維持して陽極酸化を行い、アルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成した亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法を提供する。

【0018】請求項3により、上記アルミニウム板上に形成されたアルマイト皮膜を逆電剥離法によってバリや層直上から分離することにより、多数の細孔が貫通した六角セルを有する多孔質アルマイト皮膜を得て、このアルマイト皮膜を大気中で850℃以上、好ましくは略900℃で1時間加熱処理した方法を提供する。

【0019】更に請求項4により電解液として硫酸アルミニウムを含有する硫酸を用いた方法を、請求項5により電解液として硫酸にスルホサリチル酸を加えた液を用いた方法を提供する。

【0020】又、請求項6により、アルミニウム板の陽極酸化すべき面に多数個の丸孔が開孔されたマスクを固着して、電解液中で陽極酸化することによってマスクに覆われていないアルミニウム板の表面部分にアルマイト皮膜を形成し、更にアルミニウム板の上記アルマイト皮膜の形成した面とは逆方向から全面にアルマイト皮膜を形成して該アルマイト皮膜を前記アルマイト皮膜と連結し、マスクで覆われた部分に残存する未反応のアルミニウム板を酸を用いて溶解除去して、得られた部材の2枚を用いて各平坦面を背中合わせに連結し、両面に電極板を固着して得た亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法を提供する。

【0021】

【作用】かかるセパレータによれば、アルミニウム板を陽極酸化処理することによって多孔性のアルマイト皮膜が形成され、これを逆電剥離法等によりバリや層の直上でアルミニウム板側から分離することによって板厚方向に均一に分散した多数の細孔が貫通した多孔質アルマイト皮膜が得られる。上記陽極酸化時に皮膜に加える電圧によって細孔のサイズが決定されるので、細孔径の制御が容易となる。

【0022】陽極酸化処理したままのアルマイト皮膜はアモルファス状態の Al_2O_3 であり、陽極酸化後に加熱処理を行うことによって $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造に変態し、強酸性の電解液中での耐食性も大幅に向上する。

【0023】このアルマイト皮膜は板厚方向に細孔が直線状に貫通しており、通常の多孔質ポリエチレン膜に比して同一板厚でも孔の行程はかなり短い。且つアルマイト皮膜の厚みは大幅に薄くすることが可能である。

【0024】更に請求項6記載の方法を用いたことにより、セパレータ自体がコンパクト化されるとともに選択透過性の良好な膜が得られ、従来のポリエチレン樹脂の混練作業に比して製造が容易な亜鉛-臭素電池用セパレータを得ることができる。

【0025】

【実施例】以下本発明にかかる亜鉛-臭素電池用セパレータ及びその製造方法の具体的な各種実施例を説明する。本実施例では、アルミニウムを陽極酸化処理して形成されるアルマイト皮膜を選択透過性を有するセパレータとして用いたことが大きな特徴となっている。

【0026】図2は本発明の第1実施例で採用したアルミニウムの陽極酸化装置例であり、図示したように反応槽15内に電解液として稀酸16を入れて、陽極側にアルミニウム板17を、陰極側に鉛電極18を対向して浸漬し、電源19のプラス側をアルミニウム板17に接続するとともに電源19のマイナス側を鉛電極18に接続し、適宜な温度と電圧を維持しながら反応を行わせることにより、アルミニウム板17の表面に陽極酸化皮膜、即ちアルマイト皮膜20が形成される。

【0027】本実施例では、上記稀酸法による多孔質のアルマイト皮膜20の成膜条件として、アルミニウム板17の化学組成が、 $\text{Al} 99.99\%$ 以上、板厚は 0.3 mm 以下とし、稀酸16の濃度は $3\sim 4\%$ 、電解液の温度は $20^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 、電源19の電圧を 25 V (DC) 又は 80 V (AC) 、電流密度を $100\text{ (A/m}^2\text{, DC)}$ 又は $50\text{ (A/m}^2\text{, AC)}$ とした。

【0028】得られたアルマイト皮膜20は、直流電圧では透明であるが、交流電圧では淡黄～褐色を呈した。

【0029】図1は得られた多孔質なアルマイト皮膜20の構造を示す概要図であり、アルミニウム板17上に形成されたアルマイト皮膜20を逆電剥離法によってバリヤ層21直上の点線部22でアルミニウム板17側から分離することにより、上下に細孔23、23が貫通した六角セル24を有する厚さ t が $80\text{ }\mu\text{m}$ (最大 $400\text{ }\mu\text{m}$)、細孔径 40 nm ($400\text{ }\text{\AA}$)の多孔質アルマイト皮膜を得た。このアルマイト皮膜20を大気中で 900°C 、1時間加熱処理した。

【0030】従って本第1実施例では、アルミニウム板17を稀酸法で陽極酸化処理することにより、多孔性のアルマイト皮膜20を最大 $400\text{ }\mu\text{m}$ の厚さまで成長させることが可能であり、これを逆電剥離法等によりバリ

ヤ層21の直上でアルミニウム板17側から分離することによって板厚方向に多数の細孔23、23が貫通した多孔質アルマイト皮膜20が得られる。

【0031】上記陽極酸化処理時に皮膜に加える電圧によって上記六角セル24のサイズ、細孔23、23のサイズが決定される。電圧を V とすると、六角セル24のサイズ直径 D_c ($2R$)は、 $D_c = 23 \times V$ (\AA)であり、細孔23、23のサイズ直径 D_p ($2r$)は、 $D_p = D_c / 3$ (\AA)である。

【0032】本実施例で得られたアルマイト皮膜20を $\text{pH}1$ の強酸性電池用電解液中に浸漬して、1500時間 (約2カ月)経過しても溶解せずに原形が保持された。

【0033】図3(A)(B)は本実施例で得られたアルマイト皮膜20のX線回折による分析結果を示すスペクトルであり、同図(A)は未加熱のもの、同図(B)は大気中で 900°C 、1時間加熱処理したものである。図3から陽極酸化処理したままのアルマイト皮膜20はアモルファス状態の Al_2O_3 であり、陽極酸化処理後に加熱処理を行うことによって $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造に変態したことが判明した。

【0034】図4はアルマイト皮膜20の熱重量測定(TG)結果を示すスペクトルであり、同図から温度上昇に伴って皮膜表面に吸着していた水分の放出による重量漸減が認められ、 850°C 付近でアモルファス状態から $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶への変態に対応すると考えられる大幅な重量減が認められた。これは水和物からの結晶水の分解放出や微量含まれている $\text{Al}(\text{OH})_3$ からのOH基の分解放出に起因するものと考えられる。

【0035】つまり水分を吸着したことによって結晶水や $\text{Al}(\text{OH})_3$ を一部含んだアモルファス状態の Al_2O_3 から成るアルマイト皮膜20は、 900°C の高温加熱処理によって $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶上に変態し、強酸性の電解液中での耐食性も大幅に向上していることが判明した。

【0036】現状の多孔質ポリエチレン膜セパレータの孔径が平均 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ($1000\text{ }\text{\AA}$)であるのに比して、稀酸法によるアルマイト皮膜は、加える電圧によって約 $200\text{ }\text{\AA}\sim 500\text{ }\text{\AA}$ の範囲内で細孔径の制御が可能であり、この細孔径の制御が容易となる。得られた細孔径も小さく、且つ細孔が均一に分散している。

【0037】又、稀酸法によるアルマイト皮膜は板厚方向に細孔が直線状に貫通しているため、現状の多孔質ポリエチレン膜、即ち、多数のボイド間を縫うようにして複雑な経路で細孔が貫通している膜に比して同一板厚でも孔の行程はかなり短い。

【0038】更に稀酸アルマイト皮膜は多孔質ポリエチレン皮膜に比して板厚を大幅に薄くすることができる。現状のポリエチレン膜の厚さは約 1 mm であるのに対して本実施例の稀酸アルマイト皮膜の厚さは約 $30\sim 40$

0 μ mの範囲で任意の皮膜作成が可能である。

【0039】本第1実施例によって成膜したアルマイト皮膜は水分を吸着しやすく、結晶水とか $\text{Al}(\text{OH})_3$ を一部含んだアモルファス状態の Al_2O_3 で強酸性の電解液中で2、3日の短時間で溶解してしまうが、850℃以上、好ましくは900℃で1時間の高温加熱処理をほって $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶に変態し、耐食性を大幅に改善することができる。但し単一のアルマイト皮膜では大面積化が困難であって、通常は5×5cm程度が限界である。

【0040】次に本発明の第2実施例を説明する。この第2実施例では、前記第1実施例でアルマイト皮膜を形成する際に使用した電解液としての蔞酸に代えて、硫酸を用いたことを特徴としている。尚、図2に示したアルミニウムの陽極酸化装置は蔞酸16を硫酸に変更しただけで他の部分は同一である。この硫酸中には所定量の硫酸アルミニウムが含有されている。

【0041】この硫酸法による多孔質なアルマイト皮膜20の成膜条件として、アルミニウム板17の化学組成は、 $\text{Al}99.99\%$ 以上、板厚は0.3mm以下とし、電解液としての硫酸の濃度は5～25%、硫酸アルミニウムは1～50(kg/m³)、電解液の温度は15℃～25℃、電源電圧を15～20V(DC)、電流密度は80～300(A/m²)とした。この硫酸法によ

って得られたアルマイト皮膜20は、無色透明を呈した。【0042】第2実施例で得られた多孔質なアルマイト皮膜20の構造は図1と同一であり、逆電剥離法によってバリア層21直上の点線部22でアルミニウム板17側から分離することにより、上下に細孔23、23が貫通した六角セル24を有する厚さが30 μ m～300 μ m、細孔径100Å～250Åの範囲にある多孔質アルマイト皮膜を得た。このアルマイト皮膜20を大気中で900℃、1時間加熱処理した。

【0043】陽極酸化処理時に皮膜に加える電圧によって上記六角セル24のサイズ、細孔23、23のサイズが決定されることは前記実施例1と同様であり、得られたアルマイト皮膜20をpH1の強酸性電池用電解液中に浸漬して、1500時間(約2カ月)経過しても溶解せずに原形が保持された。

【0044】この第2実施例で得られたアルマイト皮膜20のX線回折による分析結果をみると、陽極酸化処理したままのアルマイト皮膜20はアモルファス状態の Al_2O_3 であり、陽極酸化処理後に加熱処理を行うことによって $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造に変態したことが判明した。更に熱重量測定(TG)結果を示すスペクトルによれば、温度上昇に伴って皮膜表面に吸着していた水分の放出による重量漸減が認められ、890℃付近でアモルファス状態から $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶への変態に対応すると考えられる大幅な重量減が認められた。

【0045】次に本発明の第3実施例を説明する。この

第3実施例では、アルマイト皮膜を作成する際カルカラー法を用いたことを特徴としている。このカルカラー法では電解液として硫酸50(kg/m³)にスルホサリチル酸100(kg/m³)を加えた液を用いており、電解液の温度は22℃～25℃、電源電圧を25～70V(DC)、電流密度は200～3200(A/m²)とした。このカルカラー法によって得られたアルマイト皮膜20は、ブロンズ～黒色を呈した。

【0046】尚、図2に示したアルミニウムの陽極酸化装置は電解液を変更しただけで他の部分は同一である。このカルカラー法による多孔質なアルマイト皮膜20の成膜条件として、アルミニウム板17の化学組成として $\text{Al}99.99\%$ 以上、板厚は0.3mm以下とした。

【0047】得られた多孔質なアルマイト皮膜20の構造は図1と同一であり、逆電剥離法によってバリア層21直上の点線部22でアルミニウム板17側から分離することにより、上下に細孔23、23が貫通した六角セル24を有する厚さが30 μ m～400 μ m、細孔径200Å～600Åの多孔質アルマイト皮膜を得た。このアルマイト皮膜20を大気中で900℃、1時間加熱処理した。

【0048】陽極酸化処理時に皮膜に加える電圧によって上記六角セル24のサイズ、細孔23、23のサイズが決定されることは前記実施例1と同様であり、得られたアルマイト皮膜20をpH1の強酸性電池用電解液中に浸漬して、1500時間(約2カ月)経過しても溶解せずに原形が保持された。

【0049】この第3実施例で得られたアルマイト皮膜20のX線回折による分析結果をみると、陽極酸化処理したままのアルマイト皮膜20はアモルファス状態の Al_2O_3 であり、陽極酸化処理後に加熱処理を行うことによって $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造に変態したことが判明した。更に熱重量測定(TG)結果を示すスペクトルによれば、温度上昇に伴って皮膜表面に吸着していた水分の放出による重量漸減が認められ、860℃付近でアモルファス状態から $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶への変態に対応すると考えられる大幅な重量減が認められた。

【0050】図5は本発明の第5実施例を示しており、この実施例は上記各実施例で説明したアルマイト皮膜20の形成方法を利用して、亜鉛-臭素電池用セパレータ11を製作した具体例を示している。

【0051】以下工程順に基づいて説明すると、先ず同図(A)のように厚さ0.8mmのアルミニウム板17の陽極酸化すべき面に多数個の丸孔が開口されたマスク25を固着して、このマスク25が固着された面を内側として反応槽15の底部に陽極としてセットし、電解液として蔞酸16を入れるとともに陰極側に鉛電極18を対向配置し、電源19のプラス側をアルミニウム17に接続するとともに電源19のマイナス側を鉛電極18に接続する。そして前記第1実施例で開示した温度と電圧

及び電流密度を維持しながら陽極酸化反応を行わせると、マスク25に覆われていないアルミニウム板17の表面部分にアルマイト皮膜20、20が形成される。尚、このアルマイト皮膜20、20の厚みは0.4mmとする。

【0052】次に同図(B)に示したように、アルミニウム板17の上下を反転して、上記アルマイト皮膜20が形成された面とは逆方向から同様の操作に基づいて全面にアルマイト皮膜20aを形成する。このアルマイト皮膜20aの厚みは前記と同様に0.4mmとする。

【0053】この工程によってアルマイト皮膜20とアルマイト皮膜20aとが上下から連結して、マスク25で覆われた部分に未反応のアルミニウムの島17a、17aが残るので、同図(C)に示したように塩酸27を満たした容器28内に全体を浸漬して未反応のアルミニウム板17を溶解除去する。26はアルミニウムの除去部分であり、アルマイト皮膜20、20aを主体とする部分は溶解されずに塩酸27中に残存する。尚、この後に水酸化ナトリウム溶液に浸漬してバリヤ層を除去する。

【0054】同図(D)(E)は得られたアルマイト皮膜によって構成したセパレータ11の構造を示すものであって、上記によって得られたアルマイト皮膜20、20aで構成された部材を2枚用いて、両部材の平坦面を背中合わせに連結し、左右両面に電極板29、29を固着して完成する。この時に空孔部30は電解液の流路となる。

【0055】この第5実施例によれば、セパレータ11自体がコンパクト化されるとともに選択透過性の良好な膜が得られ、且つ従来のポリエチレン樹脂の混練作業に比して工程自体が簡略化されて製造が容易な亜鉛-臭素電池用セパレータを得ることができる。

【0056】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明にかかる亜鉛-臭素電池用セパレータによれば、アルミニウム板を陽極酸化処理することによって得られた多孔性のアルマイト皮膜を材料とするセパレータを実現したことにより、陽極酸化時に皮膜に加える電圧によって細孔のサイズが決定されるので、細孔径の制御が容易となって従来から電池効率を阻害する要因の一つとされているセパレータの微細な孔径制御の精度が向上し、一定の孔径で直線状に貫通した孔形状が得られて、選択透過性が良好で電池効率を高めることができるセパレータが得られる。

【0057】上記の細孔は板厚方向に均一に分散してお

り、しかも直線状に貫通しているので、通常の多孔質ポリエチレン膜に比して同一板厚でも孔の行程はかなり短くなり、且つアルマイト皮膜の厚みは大幅に薄くすることが可能である。

【0058】更に請求項6記載の方法を用いたことにより、セパレータ自体がコンパクト化されるとともに従来のポリエチレン樹脂の混練作業に比して製造が容易な亜鉛-臭素電池用セパレータを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本実施例で得られた多孔質アルマイト皮膜の構造を示す概要図。

【図2】本実施例で採用したアルミニウムの陽極酸化装置例を示す概略断面図。

【図3】本実施例で得られたアルマイト皮膜のX線回折による分析結果を示すスペクトル。

【図4】本実施例で得られたアルマイト皮膜の熱重量測定(TG)結果を示すスペクトル。

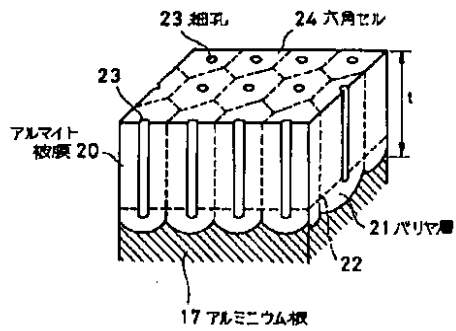
20 【図5】本実施例にかかるアルマイト皮膜の形成方法を利用して亜鉛-臭素電池用セパレータを製作した具体例を示す概要図。

【図6】亜鉛-臭素電池の作動原理を説明する概要図。

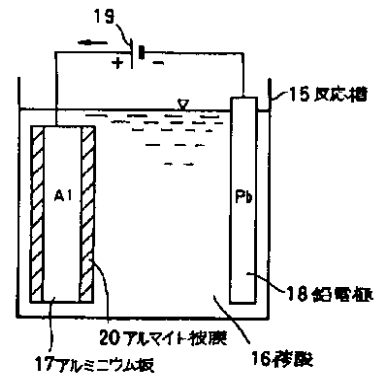
【符号の説明】

- 1…正極側貯蔵槽
- 2…正極電解液
- 3…臭素錯化合物
- 4…負極側貯蔵槽
- 5…負極電解液
- 6…正極側ポンプ
- 7…四方弁
- 30 8…正極マニホールド
- 9…負極マニホールド
- 11…セパレータ
- 12…中間電極
- 13…集電電極
- 15…反応槽
- 16…蔭酸
- 17…アルミニウム板
- 18…鉛電極
- 19…電源
- 40 20…アルマイト皮膜
- 21…バリヤ層
- 23…細孔
- 24…六角セル
- 25…マスク
- 29…電極板

【図1】

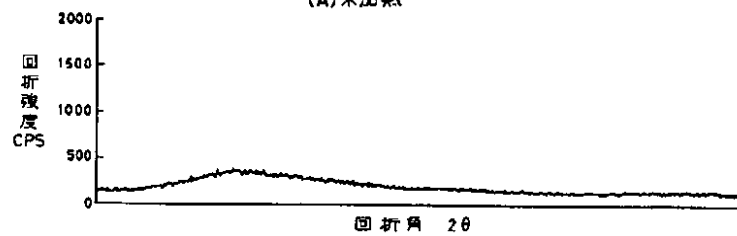


【図2】

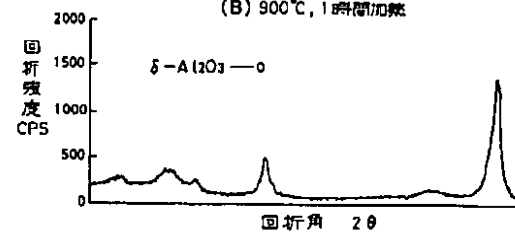


【図3】

X線回折スペクトル
(A) 未加熱

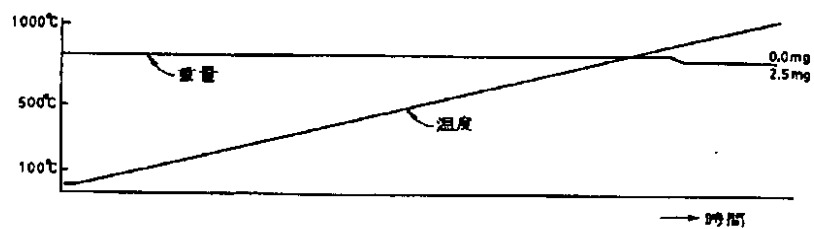


(B) 900℃, 1時間加熱

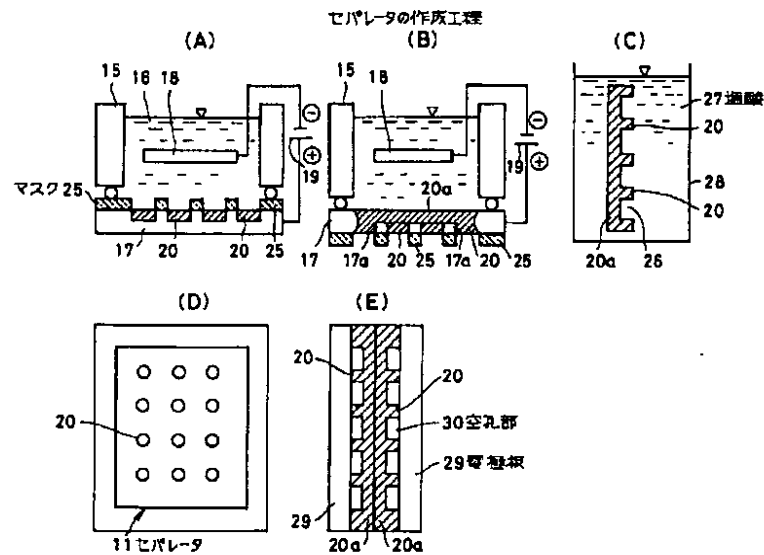


【図4】

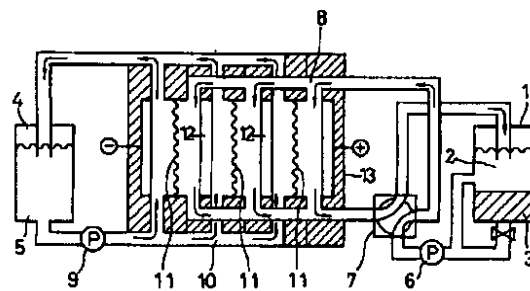
熱重量測定 (TG) スペクトル



【図5】



【図6】



- 1…正極側貯蔵槽
- 2…正極電解液
- 3…臭素錯化合物
- 4…負極側貯蔵槽
- 5…負極電解液
- 7…四方弁
- 8…正極マニホールド
- 10…負極マニホールド
- 11…セパレータ
- 12…中間電極
- 13…臭電電極

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 25 D 11/10

11/18

H 01 M 2/18

12/08

識別記号

3 1 3

弁内整理番号

R

C

F I

技術表示箇所

(72)発明者 藤江 眞一
東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会
社明電舎内